

# ESTUDO DE ALGUNS METAIS PESADOS E OUTROS ELEMENTOS DE INTERESSE EM TESTEMUNHOS DE SEDIMENTO NA BAÍA DE SEPETIBA, RJ (BRASIL) POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

F. PELLEGGATTI<sup>1</sup>; A.M.G. FIGUEIREDO<sup>1</sup>; J.C. WASSERMAN<sup>2</sup>

1. grafigue@curiango.ipen.br - IPEN-CNEN/SP

2. Depto. de Geoquímica - UFF, Outeiro de São João Batista s/ nº  
CEP 24020-150, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil

## INTRODUÇÃO

A baía de Sepetiba, localizada aproximadamente a 60 km da cidade do Rio de Janeiro, é uma baía semi fechada com um espelho de água de 520 km<sup>2</sup>. Nas margens da baía, extensas áreas de manguezais se desenvolvem, sobretudo na parte Nordeste, resultado da própria configuração do relevo. As regiões adjacentes aos principais rios situados na região Nordeste (Rio Guandu e Canal de São Francisco) vêm sendo submetidas a grande desenvolvimento industrial nas últimas três décadas. A construção, na década de 70, e a posterior reforma do porto de Sepetiba, tornou a região de especial interesse para indústrias. Existe na região um parque industrial com cerca de 400 instalações, em sua maioria metalúrgicas, que despejam seus rejeitos diretamente na baía ou através dos rios (Wasserman, 1991). Toda esta expansão industrial e urbana resultou numa série de impactos ambientais na baía.

O objetivo principal deste trabalho, foi o estudo do comportamento da concentração de metais pesados e alguns elementos de interesse em testemunhos de sedimentos coletados na baía, com o emprego da Análise por Ativação Neutrônica

Instrumental (AANI). Os elementos estudados foram As, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, Rb, Sc, Zn, os terras raras (La, Ce, Sm, Eu, Yb e Lu) além de Th e U.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Coleta e Preparação das Amostras

Quatro testemunhos foram coletados em dois pontos da baía (estações 1 e 2 indicadas na Figura 1). Em cada estação foi coletado um perfil de sedimento em duas áreas distintas: uma na planície de maré em frente ao mangue (testemunhos 1 e 3) e outra entre as árvores do mangue (testemunhos 2 e 4). A coleta foi efetuada com auxílio de um tubo de PVC de 1 metro de comprimento. O material coletado dentro do tubo foi retirado com um pistão e dividido em fatias de 3 cm. Cada porção de testemunho foi colocada em sacos de polietileno, armazenada numa temperatura próxima a 4°C e levada para o laboratório. O material coletado foi dividido em duas partes. Uma destinou-se à análise granulométrica (fração menor que 63 µm). A outra parte foi previamente secada a 40°C e preparada para a AANI.

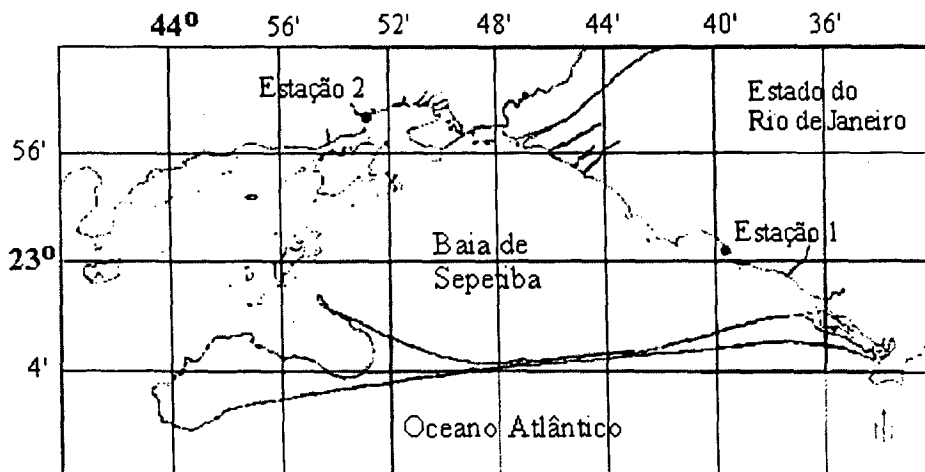


Figura 1 - Pontos de coleta dos testemunhos na baía de Sepetiba

## AANI

As amostras de sedimento foram irradiadas no reator IEA-R1m do IPEN, por 8 horas sob um fluxo de nêutrons aproximadamente  $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . As medidas da radiação gama induzida das amostras foram efetuadas em um sistema de espectrometria gama, constituído de um detetor de Ge hiperpuro (GMX 20190) conectado a um analisador multicanal

S-100 MCA (Canberra) e eletrônica associada. Para a análise dos espectros de raio gama foi utilizado o programa SAMPO90. A análise dos materiais de referência Buffalo River Sediment (NIST 2704) e Estuarine Sediment (NIST 1646a) mostraram precisão analítica e erros relativos inferiores a 10%.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 relaciona os valores médios e as faixas de concentração obtidos nas análises dos perfis de testemunho. Os resultados mostram uma maior concentração (na maior parte dos elementos) nos testemunhos T1 e T2 em relação aos testemunhos T3 e T4, como já era esperado, considerando-se a maior atividade industrial da parte leste da baía, e o padrão de circulação das águas na baía (Signorini, 1980). De acordo com esse autor, o modo de circulação das águas no interior da baía seria da esquerda para a direita (sentido horário). Isto faz com que os elementos provenientes de fontes industriais, que entram na baía através dos rios sejam mobilizados para a região leste da baía.

Em todos os testemunhos analisados, a concentração de Zn decresceu com a profundidade. Decréscimo de concentração com o aumento da profundidade é um comportamento típico de elementos de origem antropogênica. O Zn é um contaminante conhecido na baía de Sepetiba, e outros estudos na área mostraram ser as fontes industriais responsáveis pela contaminação de sedimentos com Zn, Cd, Pb e Cr (Lacerda, 1987). As concentrações de

Zn tendem a ser mais altas nos primeiros 30 cm, alcançando cerca de  $1000 \mu\text{g g}^{-1}$  no testemunho T1 (3-6cm), e caindo para  $15 \mu\text{g g}^{-1}$  a profundidades de 60 cm (57-50 cm de T3). Estes resultados indicam um enriquecimento de quase 70 vezes (calculado dividindo-se a concentração no topo pela concentração na maior profundidade). Baseado no aumento da concentração de zinco, é possível calcular uma taxa de sedimentação média, considerando-se que as atividades industriais na área começaram no início da década de 70 e a coleta dos testemunhos foi realizada em 1996. Os 30 anos referentes a esse período corresponderiam a uma camada de aproximadamente 30 cm, o que resulta numa taxa de sedimentação 1 cm por ano. Este valor concorda com os resultados obtidos em outros estudos na área que estimam a taxa de sedimentação numa faixa entre 0,8 e 1,3 cm por ano (Barcellos *et al.*, 1991). As e Cr, apesar de constituírem contaminantes típicos em áreas como a de estudo, não apresentaram um perill de contaminação tão acentuado como para o Zn. No caso do Cr, os valores de concentração encontrados ( $8-80 \mu\text{g g}^{-1}$ ) foram concordantes com valores obtidos por outros autores ( $24-121 \mu\text{g g}^{-1}$ ) (Lacerda *et al.*, 1987).

Tabela 1 - Valores médios e faixas de concentração para os elementos analisados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

	T1 (n=29)	T2 (n=10)	T3 (n=20)	T4 (n=21)
As	10,9 (6,1-14,1)	12,4 (8,9-7,0)	4,1 (0,8-9,0)	4,7 (1,3-7,0)
Ba	344 (224-483)	420 (312-502)	594 (470-705)	550 (348-780)
Br	98 (11-305)	185 (163-230)	71 (19-172)	72 (16-170)
Ce	316 (117-570)	196 (129-284)	69,5 (12,4-101,0)	90,5 (15,5-148,0)
Co	9,0 (2,8-11,9)	9,9 (9,0-11,7)	4,7 (1,8-8,4)	8,1 (2,4-12,6)
Cr	61,1 (20,0-83,0)	61,2 (53,0-71,0)	27,1 (7,9-53,3)	38,1 (11,1-56,0)
Cs	4,6 (1,1-6,9)	5,3 (4,5-6,4)	2,7 (1,2-4,8)	4,0 (1,5-5,7)
Eu	1,74 (0,96-2,08)	1,59 (1,35-1,90)	1,12 (0,66-1,47)	1,41 (0,61-1,81)
Fe <sup>total</sup>	4,0 (1,2-5,3)	4,1 (3,7-4,4)	1,9 (0,83-3,59)	2,9 (1,1-4,3)
Hf	28,9 (5,8-61,8)	23,5 (14,5-42,8)	11,5 (2,54-18,8)	9,5 (3,2-17,4)
La	154,2 (59,5-268)	71,8 (48,0-109,0)	34,5 (8,31-51,2)	47,0 (10,8-76,9)
Lu	0,61 (0,36-1,46)	0,62 (0,35-1,16)	0,24 (0,14-0,31)	0,25 (0,07-0,31)
Rb	90 (31-15)	95 (87-107)	95 (78-110)	117 (80-128)
Sc	11,5 (3,7-15,6)	11,4 (10,2-13,0)	6,7 (2,2-11,6)	9,6 (2,9-13,5)
Sm	18,3 (1,8-31,6)	11,5 (6,4-17,8)	5,5 (1,6-8,4)	7,1 (1,8-11,6)
Th	71,2 (19,1-142,7)	33,0 (20,0-52,0)	13,7 (7,3-27,4)	15,4 (4,4-25,9)
U	7,6 (3,3-14)	5,3 (3,7-7,3)	5,4 (1,9-9,3)	5,0 (2,1-6,7)
Yb	3,4 (1,9-6,4)	3,2 (2,4-5,5)	1,31 (0,78-1,89)	1,46 (0,40-1,91)
Zn	340 (22-986)	220 (109-308)	118 (15-500)	373 (21-890)

Observou-se uma maior concentração de Zn, Co, Fe e Cr no testemunho T<sub>1</sub>, coletado entre as árvores do mangue em relação ao T<sub>2</sub> (planície de maré), principalmente nas primeiras 9 amostras, correspondentes a cerca de 30 cm de profundidade. Os manguezais podem atuar como eficientes barreiras biogeoquímicas ao trânsito de metais pesados em áreas costeiras tropicais, através da imobilização dos metais nos sedimentos sob formas não biodisponíveis (Silva *et al.*, 1990). Estudando a acumulação de metais pesados em sedimentos entre marés em

manguezais e banco de gramíneas marinhas na baía de Sepetiba, esses autores encontraram concentrações significativamente mais altas de Cu, Cr, Cd, Zn, Mn, Co, Pb e Ni em sedimentos do manguezal. Ainda segundo esses autores, o sedimento do manguezal apresenta um ambiente redutor, devido à atividade de microorganismos sobre a deposição da matéria orgânica, e esse ambiente redutor produz altas concentrações de H<sub>2</sub>S, o que ocasiona a precipitação dos metais na forma de sulfetos insolúveis, que gradualmente se acumulam no sedimento. Este



comportamento não foi observado para o As, apesar de este elemento também formar com sulfeto um precipitado insolúvel.

Uma análise estatística dos dados (dendogramas e matrizes de correlação) destaca a presença de dois grandes grupos. No primeiro é constante a presença dos elementos terras raras Sm, Eu, Tb, Yb e Lu, e também de elementos como As, Co, Cs, Fe, Hf, Sc, Ta, Th e U. Este grupo poderia ter origem continental e estar associado à litologia da região. Contudo, a presença de elementos como As, Fe e Co sugerem uma análise mais detalhada desse grupo. O outro grupo pode ser subdividido nos elementos Cr, Rb, La, Nd e finos, e nos elementos Br, Ba, Ce e Zn (Ba quase sempre agrupado com Zn, embora a distância de "linkage" seja maior em relação ao outro subgrupo). Este comportamento diferenciado do Ba pode ser explicado por ser a água do mar a principal fonte desse elemento. O Zn, como já foi dito, é conhecidamente um contaminante da baía, o que explica o seu comportamento diferenciado. De um modo geral, Ba e Zn sempre aparecem muito pouco correlacionados ou com correlações negativas em relação a outros elementos, nas matrizes de correlação.

Pelos resultados obtidos é difícil caracterizar, com exceção do zinco, um comportamento antropogênico dos elementos estudados. Isso fica mais evidente para elementos como Hf, U, Th e ETR, que podem ter uma dispersão natural e serem provenientes das litologias continentais.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

- BARCELLOS, C., REZENDE, C.E.; PFEIFFER, W.C. (1991). Zinc and cadmium production and pollution in a Brazilian coastal region. *Marine Pollution Bulletin*, **22** (11):558-561.
- LACERDA, L.D. de; PFEIFFER, W.C.; FISZMAN, M. (1987) Heavy metal distribution, availability and fate in Sepetiba bay, S.E. Brazil. *Sci. Total Environ.*, **65**: 163-173.
- SIGNORINI, S.R. (1980) A study of the circulation in bay of Ilha Grande and bay of Sepetiba. Part I. A survey of the circulation based on experimental field data. *Bol. Inst. Oceanograf. São Paulo*, **29** (1): 41-55.
- SILVA, C.A.R.; LACERDA, L.D.de; REZENDE, C.E. (1990) Metals reservoir in a red mangrove forest. *Biotropica*, **22** (4): 339-345.
- WASSERMAN, J.C., E.V. SILVA-FILHO, S.R. PATCHINEELAM & M. BIDARRA (1991). The role of hydrodynamic patterns on suspended matter metal behaviour as related to sediments in Sepetiba Bay (Brazil). *In*: J.G. Farmer (ed.) *Proceedings of the VIII International Conference of Heavy Metals in the Environment*. CEP Consultants, Edinburg, vol. 1, p.531-534.

## ANÁLISE DE SILICATOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X: CONTROLE DE QUALIDADE ANALÍTICA INSTRUMENTAL

M.A.V. PENEREIRO<sup>1</sup> & J. ENZWEILER<sup>2</sup>

1.penere@ige.unicamp.br ; 2.jacinta@ige.unicamp.br  
Depto. de Metalogênese e Geoquímica, IG-UNICAMP  
Caixa Postal 6152, Campinas - SP, CEP 13083-970, Brasil

### INTRODUÇÃO

Estudos de litogeoquímica requerem o emprego de dados analíticos de elementos maiores, menores e traços de elevada qualidade. Uma das técnicas analíticas mais empregadas para a análise de silicatos é a espectrometria de fluorescência de raio X (FRX), que permite, através de preparações relativamente simples, a obtenção de resultados analíticos em tempo razoavelmente pequeno. Os espectrômetros modernos em geral permitem obter medidas muito reproduzíveis, o que significa que no aspecto instrumental a precisão analítica não é mais fonte de grandes preocupações, nem para o analista e tampouco para o usuário. O mesmo não pode ser dito da exatidão dos resultados, a qual depende fortemente das estratégias de calibração do instrumento e dos procedimentos de controle de qualidade adotados em cada uma das etapas do processo analítico. Em FRX, a forma mais comum de calibração dos espectrômetros, é o emprego de

amostras de referência internacionais como padrões. Portanto, as incertezas associadas aos valores recomendados das amostras de referência empregadas na calibração, limitam o nível de exatidão que pode ser alcançado.

Quando um novo programa analítico é desenvolvido, figuras de mérito como a precisão, exatidão e limites de detecção devem ser avaliadas. Além disto, a qualidade dos dados deve ser monitorada temporalmente. Para isto, podem ser empregados gráficos de controle do tipo Shewart (Johnson, 1993). No entanto, quando um novo programa analítico é desenvolvido, os dados necessários para empregar os gráficos de controle do tipo Shewart, ainda não se encontram disponíveis. E uma vez disponíveis, eles refletem muito mais a precisão do que a exatidão.

Neste trabalho mostramos que é possível empregar um gráfico de controle baseado na expressão de Horwitz: